



# 固体酸化物形燃料電池での合金インターコネクト被覆と脱硫剤耐高露点化による化学劣化抑制

著者	馬場 好孝
発行年	2018
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2017
報告番号	12102甲第8542号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/00152806">http://hdl.handle.net/2241/00152806</a>

氏 名	馬場 好孝		
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	博 甲 第 8 5 4 2 号		
学位授与年月日	平成 3 0 年 3 月 2 3 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審 査 研 究 科	システム情報工学研究科		
学位論文題目	固体酸化物形燃料電池での合金インターコネクト被覆と 脱硫剤耐高露点化による化学劣化抑制		
主 査	筑波大学 教授	博士 (工学)	石田 政義
副 査	筑波大学 教授	博士 (工学)	西岡 牧人
副 査	筑波大学 教授	博士 (工学)	岡島 敬一
副 査	筑波大学 准教授	博士 (工学)	安藝 裕久
副 査	産業技術総合研究所 総括研究主幹	博士 (工学)	堀田 照久

## 論 文 の 要 旨

本論文では、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の耐久性向上に特に重要と考えられる、合金インターコネクトと不純物硫黄という二つの劣化要因に着目し、その劣化抑制方法について検討している。

合金インターコネクトの劣化対策として保護コーティングの開発を行い、焼結助剤として Li を添加した Mn-Co コーティングにより、合金の酸化皮膜成長抑制および Cr 蒸発抑制に成功している。燃料極側の合金インターコネクトに関しては、Mn-Co コーティングをすることで水蒸気酸化による皮膜成長を完全に抑制し、IR 抵抗や Cr 被毒による分極抵抗増大を抑制可能としている。

燃料極の不純物硫黄被毒を抑制するアプローチとして、常温吸着脱硫剤の開発を行っている。ハイシリカゼオライト BEA に Ag を担持することで、付臭剤の一つであるジメチルサルファイド (DMS) を 10 °C の高露点下でも効率よく除去可能であることを明らかにしている。また、Ag-BEA が高露点耐性を示す理由を、アンモニア昇温脱離法および計算化学を用いて解明している。

付臭剤として DMS と併用されるターシャリーブチルメルカプタン (TBM) 除去に関し、Cu-Fe 添着炭を開発している。上段の Cu-Fe 添着炭で若干の DMS を除去しながら TBM を確実に除去し、下段の Ag-BEA で DMS を完全に除去する二段構成とすることで、Ag-BEA 一段と比較して高露点で硫黄がリークするリスクをさらに低減させている。高露点では Cu-Fe 添着炭の DMS 吸着性能は低下したものの、Cu、Fe 単独の添着炭に比べ性能が向上するメカニズムを、スピネル形成による金属の価数変化により説明している。また空気極側の硫黄被毒防止のため、Cu-Fe 添着炭もしくは Cu-Fe-Mg 添着炭を空気フィルターとして使用することで、SO<sub>2</sub> による化学劣化を抑制可能であることを明らかにしている。

本研究で得られたコーティング技術および脱硫技術は SOFC の主要な化学劣化を抑制し、セルスタックの耐久性向上につながることを示したものである。

## 審 査 の 要 旨

### 【批評】

合金インターコネクットの保護コーティングにおいて、Mn-Co スピネルを用いてコーティングを行うことは一般的であるが、コーティング膜の緻密化のために焼結助剤を添加したことは新しい。長時間の熱処理により合金の酸化皮膜成長を綿密に調査し、複数のコーティング方法を比較することで、Li の皮膜成長抑制効果を確認している。Mn-Co スピネル表面に Cr が拡散しているにもかかわらず Cr 蒸発が観察されなかった理由を、Mn-Co スピネルに Cr が固溶したモデルで考察した例はない。また、保護コーティングは空気極側に適用することが一般的であるが、燃料極側にも適用し、合金の水蒸気酸化による皮膜成長を完全に抑制できることを示したことも新しい。コーティングに関する研究成果は国内外の学会で発表され、多くのジャーナルに掲載されている。国際学会において招待講演も行うなど、学会からの評価も高い。

常温吸着脱硫剤として、10℃の高露点でも DMS を効率よく除去可能な新規剤 Ag-BEA を開発し、商品化している。硫黄リークのリスクを低減するため、高露点でも高性能に TBM を除去可能な Cu-Fe 添着炭を開発し、Ag-BEA と組み合わせて使用することを提案している。Cu-Fe 添着炭のキャラクターゼーションの中で、150℃という低温においても Cu-Fe スピネル生成が確認されたことは新しい知見である。高露点では DMS 吸着性能が低下したが、スピネル生成による DMS 吸着性能向上のメカニズムも多面的に検討し、考察している。国内において学会発表を行いジャーナルに投稿するほか、計算化学ソフトメーカー主催の会議で依頼講演を行い、学会のセミナー講師として講演を依頼されるなど、常温吸着脱硫剤の研究は広く評価されている。

本研究で得られたコーティング技術および脱硫剤は、セルスタックに適用すると耐久性向上が見込めることから、SOFC システムの普及拡大に貢献できると同時に、合金の高温酸化や触媒・吸着化学などの学術分野の発展にも寄与することができる。

### 【最終試験の結果】

平成 30 年 2 月 8 日、システム情報工学研究科において、学位論文審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、学位論文審査委員全員によって、合格と判定された。

### 【結論】

上記の学位論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。